



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 930 078 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.07.1999 Patentblatt 1999/29(51) Int. Cl.⁶: A61L 15/60, A61L 15/22

(21) Anmeldenummer: 98119113.3

(22) Anmeldetag: 09.10.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.01.1998 DE 19801680

(71) Anmelder: Firma Carl Freudenberg
69469 Weinheim (DE)

(72) Erfinder:
• Groitzsch, Dieter Dr.
69493 Hirschberg (DE)
• Schaut, Gerhard Dr.
69502 Hemsbach (DE)

(54) Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(57) Beschrieben werden Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper, die mit Polymerfasern verbundene Superabsorber-Polymeren enthalten, wobei die Superabsorber-Polymeren zumindest teilweise als mikroporöser offenzelliger Schaum vorliegen. Die Körper werden zur Herstellung von Windeln, Binden, Tampons und anderen Hygieneartikeln eingesetzt.

Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Die Erfindung betrifft Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung insbesondere zur Herstellung von Windeln, Binden, Tampons und anderen Hygieneartikeln.

Stand der Technik

[0002] Absorbierende Strukturen, wie sie beispielsweise in Baby-Windeln, Erwachsenen-Winden und der Damenhygiene eingesetzt werden, enthalten vorzugsweise sogenannte Superabsorber, um die Menge an absorbierender Körperflüssigkeit zu erhöhen, die Windeln dünner zu gestalten und die Körperflüssigkeiten chemisch in dem sich bildenden Gelkörper des Superabsorbers zu binden. Dadurch werden Leckagen verhindert.

[0003] In absorbierenden Strukturen ist in den letzten Jahren der Gehalt an SAP immer mehr erhöht worden mit folgenden Zielen: Die Dicke der absorbierenden Produkte sollte reduziert werden, und die Körperflüssigkeiten sollen so gebunden werden, daß sie auch bei mechanischer Beanspruchung (beim Tragen am Körper, Bewegung, Druck) nicht wieder abgegeben werden. Die Einführung von SAP in solchen Produkten hat sich hier als erfolgreich erwiesen, weil die Flüssigkeit mit SAP chemisch und nicht kapillar gebunden wird. Den Fasern oder Faserstoffen fällt dabei im wesentlichen der möglichst schnelle Flüssigkeitstransport zum SAP zu und dem SAP selbst die Funktion der Aufnahme der Flüssigkeit (Speicherfunktion). Mit besonderen konstruktiven Maßnahmen an der Windel, Damenbinde usw., hauptsächlich der rückseitigen Abdeckung mit einem dünnen, flüssigkeitsundurchlässigen Medium (Folie) und einer weiteren Abdeckung auf der dem Körper zugewandten Seite mit einer offenen Struktur, z.B. dünner, hydrophiler bzw. hydrophiler Vliesstoff oder Folie mit vakuumexpandierten, dreidimensionalen Perforationen, Einsatz von Barrier Leg Cuffs und Einbau elastischer Elemente, gelingt es, das Problem von Leckagen weitgehend zu verhindern und die Haut trocken zu halten. Dem Vorteil des SAP, der druckbelastbaren und sehr hohen Fluidaufnahme, steht aber der Nachteil des Gelblockings und damit der Fluidtransportverlangsamung gegenüber. Die bekannten Maßnahmen, die Gelfestigkeit zu erhöhen bzw. den SAP-Partikeln eine Kern-/Mantel-Struktur zu verleihen, wobei der Kern stärker vernetzt ist als der Mantel, führen zu einer Herabsetzung der Fluidabsorption.

[0004] SAP (steht für Superabsorber-Polymer) ist in verschiedenen Ausführungsformen bekannt, wie Homofifasern, die aus 100 % SAP bestehen, Bikomponentenfasern mit einem Kern aus nicht absorbierendem thermoplastischem Kunststoff und einem Mantel aus

SAP sowie Puder oder Pulver.

[0005] SAP-Fasern lassen sich im Verschnitt mit anderen Fasern mit den bekannten trockenen Ablegetechniken zu einem fluidabsorbierenden Vliesstoff verarbeiten. Die einfache Verarbeitbarkeit spricht zwar für den Einsatz solcher SAP-bzw. anteilig SAP-haltiger Fasern, nachteilig ist jedoch deren relativ hoher Preis insbesondere im Vergleich zu Puder, Pulvern oder anderen Partikeln. Eine SAP-Stapelfaser auf Basis von

10 Polyacrylsäure (bzw. deren Natriumsalz) hat etwa deren dreifachen Preis im Vergleich zu SAP in Pulverform. Deswegen haben sich solche Fasern insbesondere in Hygiene-Anwendungen nicht im großen Umfang durchsetzen können. Ganz besonders nachteilig erwiesen sich aus preislicher Sicht die Bikomponenten-Fasern, bei denen nur der Mantel aus SAP besteht. Der Mantelanteil macht nur 1/3 bis max. 1/2 der Gesamtfasermasse aus. Dadurch werden das Absorptionsvermögen entsprechend herabgesetzt und die Faserkosten in 15 Relation zur Absorptionswirkung noch ungünstiger.

[0006] Aus SAP-Fasern können in Abmischung mit anderen Fasern mit bekannten trockenen Verfestigungsmethoden, wie beispielsweise mechanisches Vernetzen, flächiges oder musterförmiges Kalandern, Vliesstoffe gebildet werden, bei denen die Gefahr eines Ausrieselns von SAP-Partikeln im Vergleich zu SAP mit anderer Partikelform deutlich vermindert wird. Der Eintrag von SAP-Puder erfolgt entweder durch Aufstreuen auf ein dichtes Flächengebilde, wie z.B. Tissue-Papier, oder Einstreuen in eine offenporige, voluminöse Faserstruktur. Eine lose Ablage von SAP-Puder oder anderweitig geformter, nicht faseriger SAP-Partikel in einer absorbierenden Schicht ist nicht vorteilhaft. Die Position der Partikel kann sich während der Verwendung in ungewünschter Weise verändern. Die Partikel können im ungünstigsten Fall aus dem absorbierenden Produkt ausrieseln, sofern offenstrukturierte Oberflächen und/oder offene Ränder vorhanden sind.

[0007] Es existieren zahlreiche Lösungsvorschläge 40 zur Fixierung der SAP-Partikel an den Fasern der absorbierenden Strukturen, d.h. entweder im Flächengebilde oder auf der Oberfläche des Flächengebildes.

[0008] Für die Lokalisierung der SAP-Partikel auf oder 45 in dem absorbierenden Artikel werden diverse Methoden der feuchten Vorbehandlung des Flächengebildes vor SAP-Puderauftrag und auch trockene, d.h. thermische Fixierungsmethoden vorgeschlagen.

Aus EP-A-0 719 531 ist bekannt, daß das Trägermedium für den SAP mit Feuchte/Wasser vorbehandelt 50 wird. Nach dem Auf- oder Eintragen der SAP-Partikel werden die wasserlöslichen Bestandteile des SAP (inhärente Anteile) zur Bindung aktiviert. Nach dem Trocknen sind die SAP-Partikel fest an die Fasern der absorbierenden Schicht gebunden.

[0009] In US 3,070,095 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem SAP auf ein Tissue-Papier aufgestreut wird, anschließend mit einem zweiten Tissue-Papier abgedeckt wird und dann durch Pressen zwischen glat-

ten Walzen zu einem Laminat verpreßt wird. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß nur sehr wenig SAP aufgetragen werden kann, das SAP nicht mit Fasern durchsetzt ist und daher nur sehr schwach gebunden ist. Bei geringster mechanischer Beanspruchung rieselt SAP-Puder aus. Außerdem tendiert ein solches Laminat extrem zu Gelblocking, eine Eigenschaft, die für Hygiene-Anwendungen gefürchtet ist.

[0010] In WO 90/11181 und WO 91/10413 wird vorgeschlagen, Fasern mit einer wäßrigen Polymerdispersion anstelle von Wasser vorzubefeuchten. Nach der Trocknung kommen dann die Bindungskräfte sowohl des synthetischen Polymers der Dispersion als auch die inhärenten Bindungskräfte der SAP-Partikel zum Tragen.

[0011] In allen zuvor geschilderten Fällen sind die SAP-Partikel zwar an die Fasern bzw. in oder auf dem Flächengebilde gebunden. Die Trocknung bereitet sich jedoch schwierig und aufwendig, weil das in den SAP gebundene Wasser nur sehr widerwillig wieder abgegeben wird.

[0012] Ein großer Nachteil dieser SAP-Fixierungsmethoden ist die Tatsache, daß die Bindung nur im trockenen Zustand gewährleistet ist. Sobald sich nach Fluidadsorption aus dem SAP ein Gelkörper bzw. ein Hydrogel gebildet hat, fällt die Bindungskraft auf Null oder nahezu Null herab.

[0013] In EP A-0 720 488 wird eine trockene Methode zur Fixierung von SAP-Pulver in einem Vliesstoff als Trägermedium desselben beschrieben. Es werden Bindefasern, entweder aus einer Komponente (Homofasern) oder Bikomponenten-Fasern mit einem höher schmelzenden Kern und einem niedriger schmelzenden/erweichenden Mantel vorgeschlagen. Durch Aufschmelzen der Bindefaser wird SAP an die Faser angebunden, aber auch in diesem Fall geht die Bindungskraft nach der Fluidbeladung des SAP beinahe gänzlich verloren.

[0014] Es sind auch Lösungen vorgeschlagen worden, Fasern mit einem Superabsorberüberzug zu versehen. Entsprechend einer in US 4,721,647 beschriebenen Methode wird ein in Wasser gelöstes Monomer wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinylsulfinsäure in Tropfenform auf die Faser eines absorbierenden Artikels appliziert und dort in Gegenwart von Initiatoren und Vernetzern zu einem Faserüberzug aus SAP vernetzt. Das Konzept beruht darauf, daß das SAP die Faser fest umschließt und selbst nach dem Quellen zu einem hydrogelartigen Zustand fest mit der Faser verbunden ist.

[0015] Alle oben beschriebenen Methoden der Applikation von SAP über die wasserlöslichen Vorstufen oder olefinisch ungesättigten Monomeren führen zu einer deutlichen Verhärtung in einem Vliesstoff im Vergleich zu seinem Zustand vor der SAP-Applikation und zum Teil zu einer deutlich niedrigeren Auflage als beim Einstreuen von SAP-Pulver.

[0016] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die

5 Bereitstellung von SAP enthaltenden absorbierenden Strukturen, die die Nachteile der bekannten Strukturen vermeiden, eine Verhärtung in einem Vliesstoff und das Gelblocking bei der Anwendung vermeiden und aufgenommene Flüssigkeiten gut zurückhalten.

Darstellung der Erfindung

[0017] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper, die mit Polymerfasern verbundene Superabsorber-Polymeren enthalten, wobei die Superabsorber-Polymeren zumindest teilweise als mikroporöser offenzelliger Schaum vorliegen.

[0018] Mit dem erfindungsgemäßen SAP-haltigen Körper werden die erwähnten Nachteile behoben bzw. verringert, weil die SAP-Partikel eine besondere mikroporöse, offenzellige Struktur aufweisen und in dieser Struktur in dem absorbierenden Produkt verteilt sind.

[0019] Die Struktur kann auch als mikroporöse Schwammstoff-Struktur bezeichnet werden. Unter Partikel verstehen wir hier jede Art der Anlagerungs- und Verteilungsform in dem absorbierenden Produkt. Das mikroporöse SAP kann die Fasern gleichmäßig umschließen, einen perlenartigen Überzug über die Fasern des absorbierenden Produktes bilden eine völlig ungleichmäßige Verteilung um die Faser und zwischen den Fasern aufweisen und/oder an den Faserkreuzungspunkten sitzen und dort die Funktion einer Bindungssubstanz für die Fasern übernehmen. Die Polymerfasern können in einer Fertigungsvorstufe, insbesondere vor dem SAP-Eintrag, bereits eine ausreichende Integrität aufweisen, so daß eine weitere Integritäts erhöhung nicht notwendig ist, aber gewünscht sein kann. Die Vorstufe des absorbierenden Produktes vor der SAP-Applikation kann also ein Vliesstoff sein, der durch bekannte Vlieslegemethoden und bekannte Verfestigungsmethoden eine für die Endanwendung ausreichende Integrität aufweist.

[0020] Es können aber auch Flore oder Blätter aus losen ungebundenen Fasern für die SAP-Applikation eingesetzt werden. Solche Flore oder Blätter können ungestützt nicht transportiert oder anderweitig gehandhabt oder weiterverarbeitet werden. In diesem Fall ist die Erfindung so ausgestaltet, daß der mikroporöse Schaum bzw. die mikroporösen SAP-Partikel in ihrer gesamten Zahl oder eines Teils der Gesamtzahl als Bindemittel für die Integrität des absorbierenden Produktes alleine oder überwiegend verantwortlich sind.

[0021] Die Schaumstruktur der SAP-Partikel ist offenzellig oder überwiegend offenzellig. Darunter ist die Tatsache zu verstehen, daß die Poren, die in dem SAP eingelassen sind, miteinander bis zu 100% in Verbindung stehen. Aufgrund der durchgehenden Mikrokanäle innerhalb der SAP-Partikel in dem absorbierenden Produkt wird die Flüssigkeit schneller in den Kern des selben transportiert als bei herkömmlichen SAP-Komplektmassen. Aufgrund der starken Hydrophilie der

mikroporösen SAP-Struktur werden wässrige Medien trotz der geringen Porengröße sehr schnell in den Kern des Partikels transportiert. Die Porengröße liegt im Bereich von 0,2 bis 100 μm , vorzugsweise 0,5 bis 50 μm .

[0022] In und auf dem SAP können Netzmittel oder andere Surfactants appliziert bzw. integriert sein, die die Grenzflächenspannung von SAP-Polymer zu Wasser noch weiter senken. Dadurch wird der Flüssigkeitstransport sowohl im Mikrobereich, d.h. innerhalb des SAP, als auch im Makrobereich, d.h. im gesamten Volumen des absorbierenden Produktes, beschleunigt.

[0023] Der erfindungsgemäße absorbierende Körper kann direkt verwendet werden oder eine Komponente eines absorbierenden Produktes mit Multischichtstruktur sein. Solche Multischicht-Produkte werden z.B. in Baby-Windeln, Erwachsenen-Windeln und Damenbinden eingesetzt. Es ist bekannt, daß zwischen einem Topsheet und einer rückseitig flüssigkeitsdichten Folie ein absorbierender Kern platziert ist. Zwischen dem Kern und dem Topsheet kann eine weitere Schicht zwischen geschoben sein, die die Körperflüssigkeit spontan aufnimmt und zeitlich verschoben in den Kern weiterleitet zur endgültigen Speicherung hauptsächlich im SAP und teilweise in den interkapillaren Räumen zwischen den Fasern. Ein Gelblocking kann durch diese Zwischenschicht weitgehend vermieden werden.

[0024] Die Erfindung betrifft auch einen derartigen Multischicht-Körper, enthaltend in dieser Reihenfolge

- 1) ein flüssigkeitsdurchlässiges Topsheet,
- 2) eine flächige Schicht eines erfindungsgemäßen Körpers und
- 3) eine flüssigkeitsundurchlässige Schicht.

[0025] Der Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper kann jede beliebige Form aufweisen. Vorzugsweise liegt er bei Verwendung in Windeln, Binden oder Slip-einlagen in flächiger Form vor. Bei Verwendung in Form von Tampons kann er auch beispielsweise in zylindrischer oder ähnlicher Form vorliegen.

[0026] Das SAP liegt im erfindungsgemäßen Körper zumindest teilweise als mikroporöser offenzelliger Schaum vor. Dabei können noch andere SAP-Partikel vorliegen, die kein Schaum sind. Vorzugsweise liegt jedoch im wesentlichen das gesamte SAP bzw. das gesamte SAP als mikroporöser offenzelliger Schaum vor.

[0027] Die Verteilung des schwammartigen mikroporösen SAP in dem absorbierenden Körper kann über den gesamten Querschnitt verteilt sein. Seine Verteilung kann sich aber auch nur auf einen Teil des Querschnittes beschränken, so daß eine Seite völlig frei von SAP ist. Es kann auf einer Seite konzentrierter als auf der anderen Seite vorliegen, so daß ein Verteilungsgradient senkrecht zu der Fläche von einer Oberfläche zur anderen vorliegt. Die Seite mit der höheren offenzelligen SAP-Partikeldichte ist dann vorzugsweise dem

Kern bzw. der rückseitigen flüssigkeitsundurchlässigen Folienabdeckung zugewandt.

[0028] In einer weiteren Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung können, wie vorstehend angegeben, in das SAP mit mikroporöser Schaumstoffstruktur auch völlig porenfreie SAP-Partikel eingelagert und/oder angelagert oder in irgend einer anderen Weise in oder auf der Mikroporösstruktur verteilt sein. Dies kann dann von Vorteil sein, wenn es weniger darauf ankommt, das SAP zum schnellen Quellen, d.h. stark beschleunigter Fluidaufnahme zu veranlassen, sondern wenn es aus anwendungstechnischen Gründen angebracht ist, die Menge der superabsorbierenden Substanz pro Volumeneinheit des absorbierenden Produktes insgesamt zu erhöhen.

[0029] Das Produkt der vorliegenden Erfindung zeichnet sich außer einer stark beschleunigten Fluidaufnahme im Mikrobereich des SAP zusätzlich durch eine extreme Weichheit, Anschmiegsbarkeit und Verformbarkeit aus. Diese Eigenschaften sind in absorbierenden Produkten wie insbesondere Windeln besonders geschätzt, um Leckagen nach erfolgter Abgabe der Körperflüssigkeit zu verhindern. Die Anpassung an Körperformen erfolgt mit solchen Produkten in Kombination mit Elastics besser als mit steiferen, weniger nachgebenden und härter gebundenen Produkten.

[0030] Das SAP kann im Prinzip aus solchen Polymeren bestehen, die mindestens das 20-fache des eigenen Trockengewichtes an Flüssigkeit aufnehmen und dabei kein Hydrogel bilden. Das Superabsorber-Polymer ist vorzugsweise ausgewählt aus hydrophob modifizierten Kohlenwasserstoffpolymeren, Poly(vinyl-alkohol-co-vinylacetat), Poly(meth)acrylsäure, cyanoethyliertem oder teilweise formyliertem Poly(vinylalkohol), Poly-N-vinyl-2-oxazolidon, Polypeptiden, (Meth)acrylat-Copolymeren und N-Alkyl(meth)acrylamid-Derivaten. Solche Polymere schließen Salze der Polyacrylsäure oder Copolymeren ein, die durch Copolymerisation von Acrylsäure und Comonomeren wie Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamid, 2-Methylpropan-sulfonsäure, 2-Methacrylethansulfonsäure, 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Styrolsulfonsäure, bei einem Copolymerisationsverhältnis, das die Eigenschaften des SAP nicht negativ beeinflußt, enthalten werden.

[0031] Das nachstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung des absorbierenden Produktes verlangt den Einsatz von wasserlöslichen polymeren oder präpolymeren Substanzen mit reaktiven, vernetzbaren Gruppen. Typische funktionelle Gruppen, die leicht mit geeigneten Vernetzern in Reaktion gebracht werden können, sind Hydroxyl-, Amino- und Carboxylgruppen. Die wasserlöslichen Polymere verlieren durch die Quervernetzung ihre Wasserlöslichkeit und gehen in einen in Wasser unlöslichen aber quellbaren Zustand über.

[0032] Solche wasserlöslichen Polymere sind beispielsweise hydroxyalkylierte Stärken, hydroxyalkyliertes Guar und hydroxyalkyliertes Dextran, Copolymeren aus Vinylalkohol und Vinylacetat, Polymethacrylsäure,

Acrylat- bzw. Methacrylat-Copolymere, wie Poly(hydroxypropylacrylat-co-acrylamid), Poly(hydroxyethylacrylat-co-diacetonacrylamid) und Poly(hydroxypropylacrylat-co-hydroxyethylacrylat).

[0033] Vorzugsweise ist das SAP ausgewählt aus Hydroxypropyldextran, Hydroxypropylguar, Hydroxypropylstärke, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose.

[0034] Geeignete Polypeptide sind beispielsweise Poly(L-prolin) und Poly(valin-prolinlycin-X-glycin) mit X = beliebige Aminosäure.

[0035] Besonders bevorzugt werden Hydroxypropylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, speziell Hydroxypropylcellulose, eingesetzt. Im fertigen, SAP enthaltenden Körper sind die SAP vernetzt. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Acetaldehyd, Formaldehyd, Glutaraldehyd, Diglycidylether, Divinylsulfon, Diisocyanat, Dimethylharnstoff, Epichlorhydrin, Oxalsäure, Phosphorylchloride, Trimetaphosphat, Trimethylolmelamin, polyacroleinähnliche Verbindungen. Bevorzugt sind Formaldehyd, Glutaraldehyd, Divinylsulfon und Epichlorhydrin.

[0036] Als Polymerfasern können erfindungsgemäß alle geeigneten Polymerfasern eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Fasern sind Polyethylenfasern, Polypropylenfasern, Polyethylenterephthalat-Fasern und weitere Fasern, die üblicherweise zur Herstellung von Windeln und ähnlichen Produkten eingesetzt werden.

[0037] Die erfindungsgemäßen SAP enthaltenden Körper werden hergestellt durch

a) Mischen eines vernetzbaren SAP mit einem Lösungsmittel zur Ausbildung einer SAP-Lösung, die phasensepariert werden kann, und Tränken der Polymerfasern mit dieser Lösung,

b) Induzieren einer Phasenseparation der SAP-Lösung in eine faserhaltige, polymer-angereicherte Phase und eine polymer-abgereicherte Phase,

c) Vernetzen des SAP in der faserhaltigen polymer-angereicherten Phase während der Phasenseparation zur Ausbildung eines mikroporösen offenzelligen Schaums an den Fasern und

d) Trocknen des entstandenen SAP enthaltenden Körpers unter Erhalt der mikroporösen offenzelligen Struktur im SAP.

[0038] Ein derartiges Verfahren zur Herstellung von SAP-Schäumen, die nicht mit Polymerfasern in Kontakt stehen, ist beispielsweise in WO 95/31500 beschrieben. Vorzugsweise wird dem in dieser Schrift beschriebenen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Körper gefolgt.

[0039] Das Induzieren der Phasenseparation wird vorzugsweise durch Aufheizen auf eine Temperatur im

Bereich bis zu 98°C, gegebenenfalls unter Wasserdampfatmosphäre, oder durch Zusatz von flüchtigen Nicht-Lösungsmitteln für das SAP erreicht.

[0040] Das Verfahren beruht darauf, eine Lösung eines vernetzbaren Polymers durch Ingangsetzen der Vernetzung und ggfs. durch Zusatz phasentrennungsbeschleunigender Agenzen zu einer Phasentrennung zu bewegen. In der einen Phase verarmt das Polymer, in der anderen wird Polymer angereichert. In der polymerangereicherten Phase wird die Vernetzung weitergeführt, bis sich durch Koagulation ein mikroporöser Schaumstoff gebildet hat. Schließlich wird getrocknet. Der Prozeß läuft bis zur Stufe der Porenbildung, vorzugsweise in einer vorgefertigten, hermetisch abgeriegelten Form, ab. Zur Trocknung wird der nasse Schwamm aus der Form herausgeholt.

[0041] Das erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren beruht darauf, daß ein loser Faserflor oder ein bereits vorgebundener Vliesstoff nach der Applikation einer vernetzbaren, wäßrigen Polymerlösung, die mit einem Vernetzer versetzt worden ist, unter Wasserdampfatmosphäre langsam auf 98°C aufgeheizt wird, die Vernetzung und die damit einhergehende Ausfällung der Mikroporösstruktur bereits während der Aufheizperiode in Gang gesetzt wird und nach erreichter Endtemperatur ebenfalls unter Wasserdampfatmosphäre zu Ende geführt wird. Die Separation des SAP kann dabei durch Zusatz von Elektrolyten oder anderen bekannten Nichtlösern für das in Wasser gelöste Polymer beschleunigt werden. Nach vollständiger Ausfällung der Vernetzung wird getrocknet. Zur Trocknungsbeschleunigung kann zuvor ein an sich bekannter Lösungsmittelaustausch vorgenommen werden, in der Weise, daß Wasser in den Mikroporen zuerst durch ein erstes wasserlösliches Lösungsmittel wie Ethanol verdrängt wird und dieses wiederum durch ein zweites, im Vergleich zum ersten Lösungsmittel sehr tief siedendes Lösungsmittel, z.B. Heptan, verdrängt wird.

[0042] Die weiteren Verfahrensparameter können der WO 95/31500 entnommen werden. Das Aufheizen der Polymerlösung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb der unteren Entmischungstemperatur. Genaue Angaben über die untere Entmischungstemperatur, wie auch die Konzentrationen an Polymer und Vernetzer in der Lösung, sind dieser Schrift zu entnehmen. Auch die Angaben zu den angewendeten Reaktionszeiten und Temperaturverläufen können der WO 95/31500 entnommen werden.

[0043] Die erfindungsgemäßen SAP enthaltenden Körper oder Multischicht-Körper werden vorzugsweise zur Herstellung von Windeln, Binden, Tampons oder anderen Hygieneartikeln eingesetzt.

Patentansprüche

1. Superabsorber-Polymere enthaltender Körper, der mit Polymerfasern verbundene Superabsorber-Polymere enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die

Superabsorber-Polymeren zumindest teilweise als mikroporöser offenzelliger Schaum vorliegen.

2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Porengröße im mikroporösen offenzelligen Schaum 0,2 bis 100 µm beträgt. 5

3. Körper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfasern als Vliesstoff, Flor oder lose Blätter vorliegen. 10

4. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Superabsorber-Polymer ausgewählt ist aus hydrophob modifizierten Kohlenwasserstoffpolymeren, Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat), Poly((meth)acrylsäure), cyanoethyliertem oder teilweise formyliertem Poly(vinylalkohol), Poly-N-vinyl-2-oxazolidon, Polypeptiden, (Meth)acrylat-Copolymeren und N-Alkyl(meth)acrylamid-Derivaten. 15 20

5. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Superabsorber-Polymer ausgewählt ist aus Hydroxypropyldextran, Hydroxypropylguar, Hydroxypropylstärke, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose. 25

6. Verfahren zur Herstellung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch 30

- a) Vermischen eines vernetzbaren Superabsorber-Polymer mit einem Lösungsmittel zur Ausbildung einer Superabsorber-Polymer-Lösung, die phasensepariert werden kann, und Tränken der Polymerfasern mit dieser Lösung, 35
- b) Induzieren einer Phasenseparation der Superabsorber-Polymer-Lösung in eine faserhaltige Polymer-abgereicherte Phase und eine Polymer-angereicherte Phase,
- c) Vernetzen des Superabsorber-Polymer in der faserhaltigen Polymer-angereicherten Phase während der Phasenseparation zur Ausbildung eines mikroporösen offenzelligen Schaums an den Fasern, und 40
- d) Trocknen des entstandenen Superabsorber-Polymer enthaltenen Körpers unter Erhalt der mikroporösen offenzelligen Struktur im Superabsorber-Polymer. 45

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Induzieren der Phasenseparation durch Aufheizen auf eine Temperatur im Bereich bis zu 98 °C, gegebenenfalls unter Wasserdampfatmosphäre, oder durch Zusatz von flüssigen Nicht-Lösungsmitteln für das Superabsorber-Polymer erfolgt. 50 55

8. Superabsorber-Polymeren enthaltender Körper, herstellbar nach einem Verfahren nach Anspruch 6 oder 7.

9. Multischicht-Körper, enthaltend in dieser Reihenfolge

- a) ein flüssigkeitsdurchlässiges Topsheet,
- b) eine flächige Schicht eines Körpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und
- c) eine flüssigkeitsundurchlässige Schicht.

10. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Multischicht-Körpern nach Anspruch 9 zur Herstellung von Windeln, Binden, Tampons und anderen Hygieneartikeln.

13a



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 930 078 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
17.01.2001 Patentblatt 2001/03

(51) Int. Cl.⁷: A61L 15/60, A61L 15/22

(43) Veröffentlichungstag A2:
21.07.1999 Patentblatt 1999/29

(21) Anmeldenummer: 98119113.3

(22) Anmeldetag: 09.10.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.01.1998 DE 19801680

(71) Anmelder: Firma Carl Freudenberg
69469 Weinheim (DE)

(72) Erfinder:
• Grotzsch, Dieter Dr.
69493 Hirschberg (DE)
• Schaut, Gerhard Dr.
69502 Hemsbach (DE)

(54) Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(57) Beschrieben werden Superabsorber-Polymeren enthaltende Körper, die mit Polymerfasern verbundene Superabsorber-Polymeren enthalten, wobei die Superabsorber-Polymeren zumindest teilweise als mikroporöser offenzelliger Schaum vorliegen. Die Körper werden zur Herstellung von Windeln, Binden, Tampons und anderen Hygieneartikeln eingesetzt.

EP 0 930 078 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitl. Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
X	WO 94 22502 A (PROCTER & GAMBLE) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) * Seite 30, Zeile 8 - Zeile 33 * * Seite 63, Zeile 9 - Zeile 18 * * Ansprüche *	1-10	A61L15/60 A61L15/22						
D,X	WO 95 31500 A (UNIV CINCINNATI) 23. November 1995 (1995-11-23) * Seite 22 * * Seite 30, Zeile 4 - letzte Zeile * * Ansprüche *	1-10							
X	US 5 354 290 A (GROSS JAMES R) 11. Oktober 1994 (1994-10-11) * Beispiele 1,3 * * Ansprüche *	1-6,8-10							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)						
			A61L						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>27. November 2000</td> <td>Thornton, S</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	27. November 2000	Thornton, S
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	27. November 2000	Thornton, S							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 9113

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9422502	A	13-10-1994		US 5338766 A		16-08-1994
				AU 6447194 A		24-10-1994
				BR 9406026 A		06-02-1996
				CA 2157468 A		13-10-1994
				CZ 9502457 A		17-01-1996
				EP 0690729 A		10-01-1996
				FI 954535 A		15-11-1995
				HU 72723 A		28-05-1996
				JP 8508527 T		10-09-1996
				NO 953729 A		23-11-1995
				SG 54185 A		16-11-1998
				US 5451452 A		19-09-1995
				US 5506035 A		09-04-1996
WO 9531500	A	23-11-1995		US 5573994 A		12-11-1996
				AU 688047 B		05-03-1998
				AU 2513195 A		05-12-1995
				CA 2189961 A		23-11-1995
				EP 0767812 A		16-04-1997
				JP 10504582 T		06-05-1998
				US 6027795 A		22-02-2000
US 5354290	A	11-10-1994		CA 2017570 A		30-11-1990
				US 5403870 A		04-04-1995